

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-258466

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	5/06	3 7 0	G 0 3 G	5/06
	5/05	1 0 1		5/05

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平8-158183	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月19日	(72) 発明者	山崎 一夫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-5963	(72) 発明者	飯島 正和 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)1月17日	(72) 発明者	田甫 文明 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外4名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

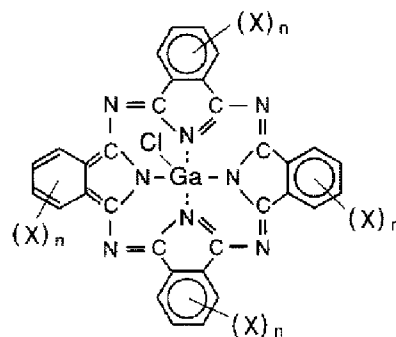
(57) 【要約】

【課題】 高感度で、帯電性が高く、かつ残留電位が低い、優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも感光層又は感光層／下引き層を有する電子写真感光体において、感光層及び／又は下引き層に下記一般式で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを含ませたことを特徴とする。

【化1】

一般式(I)



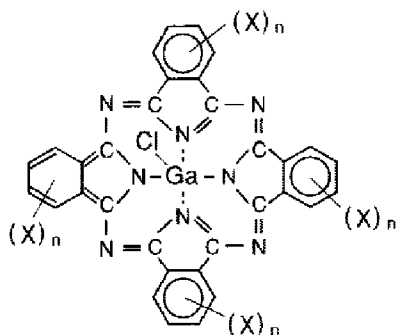
(式中、Xはハロゲン原子のような電子吸引性基を表し、nは2～4の整数を表す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを、感光層に用いることを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】

## 一般式（I）



（式中、Xは電子吸引性基を表し、nは2～4の整数を表す。）

【請求項2】 帯電方式が負帯電であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 請求項1記載の一般式（I）で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの電子吸引性基Xがハロゲン原子及びニトロ基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 請求項1に記載の一般式（I）で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの電子吸引性基Xがフッ素原子又は塩素原子であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 請求項1に記載の電子写真感光体において感光層に含有される該電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンは、Cu-K $\alpha$ 線（ $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ）をX線源としたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が、nが2、Xが塩素の $26.8^\circ$ または $26.0^\circ \sim 27.5^\circ$ にピークを有する結晶、nが2、Xがフッ素の $7.0^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 及び $27.1^\circ$ 、または $6.8^\circ$ 、 $15.3^\circ$ 、 $16.4^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 及び $28.9^\circ$ 、または $6.8^\circ$ 、 $15.5^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 及び $30.1^\circ$ にピークを有する結晶、nが4、Xが塩素の $21.3^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $24.9^\circ$ 、 $26.1^\circ$ 、 $30.7^\circ$ 及び $31.3^\circ$ 、または $24.5^\circ \sim 26.5^\circ$ にピークを有する結晶の少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項6】 導電性支持体と電荷発生層と電荷輸送層とを含む積層型電子写真感光体であって、この電荷発生層が請求項1記載の一般式（I）で表され

る電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂とを含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 帯電方式が負帯電であることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項8】 請求項1記載の一般式（I）で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの電子吸引性基Xがハロゲン原子及びニトロ基から選ばれる基であることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

10 【請求項9】 前記結着樹脂がポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項10】 前記電荷発生層に含まれる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂の重量比が40：1～1：20であることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項11】 前記電荷発生層の膜厚が0.05～5  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項12】 導電性支持体と光導電層を含む単層型電子写真感光体であって、

この光導電層が請求項1記載の一般式（I）で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂とを含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項13】 帯電方式が負帯電であることを特徴とする請求項12記載の電子写真感光体。

【請求項14】 請求項1記載の一般式（I）で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの電子吸引性基Xがハロゲン原子及びニトロ基から選ばれる基であることを特徴とする請求項12記載の電子写真感光体。

【請求項15】 前記結着樹脂が塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする請求項12記載の電子写真感光体。

【請求項16】 前記光導電層に含まれる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂の重量比が40：1～1：20であることを特徴とする請求項12記載の電子写真感光体。

【請求項17】 前記光導電層の膜厚が5～50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項12記載の電子写真感光体。

【請求項18】 導電性支持体上に少なくとも下引き層と、感光層とを有する電子写真感光体において、少なくとも下引き層に請求項1記載の一般式（I）で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを含有させたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項19】 請求項1記載の一般式（I）で表され

る電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの電子吸引性基Xがハロゲン原子及びニトロ基から選ばれ  
る基であることを特徴とする請求項18記載の電子写真  
感光体。

【請求項20】 請求項1に記載の一般式(I)で表さ  
れる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの  
電子吸引性基Xがフッ素原子又は塩素原子であることを  
特徴とする請求項18記載の電子写真感光体。

【請求項21】 請求項1に記載の電子写真感光体にお  
いて下引き層に含有される該電子吸引性基置換クロロガ  
リウムフタロシアニンは、Cu-K $\alpha$ 線( $\lambda=1.54$   
Å)をX線源としたX線回折スペクトルにおいて、ブラ  
ッグ角( $2\theta\pm0.2^\circ$ )が、nが2、Xが塩素の2  
6.8°または26.0°~27.5°にピークを有す  
る結晶、nが2、Xがフッ素の7.0°、15.2°及  
び27.1°、または6.8°、15.3°、16.4  
°、27.2°及び28.9°、または6.8°、1  
5.5°、16.5°、27.4°及び30.1°にピー  
クを有する結晶、nが4、Xが塩素の21.3°、2  
3.0°、24.9°、26.1°、30.7°及び3  
1.3°、または24.5°~26.5°にピークを有  
する結晶の少なくとも1種以上であることを特徴とする  
請求項18記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体に関  
し、さらに詳しくは感光層又は導電性基体上の下引き層  
に電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを用  
いることによって、負帯電型であって、高感度、高帯電  
性、低い残留電位の電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体における感光材料  
としては、種々のものが提案されており、感光層を電荷  
発生層と電荷輸送層とに分離した積層型の電子写真感光  
体、電荷発生能と電荷輸送能とを単一層に有する単層型  
の電子写真感光体に関しても、電荷発生材料として種々  
の有機化合物が提案されている。近年、従来提案された  
有機光導電材料の感度波長域を近赤外線半導体レーザ  
ー波長(780~830nm)にまで伸ばし、レーザー  
プリンター等のデジタル記録用の感光体として利用する  
ことの要求が高まっており、この観点から、スクエアリ  
ウム化合物(特開昭49-105536号及び同58  
-21416号公報)、トリフェニルアミン系トリスア  
ゾ化合物(特開昭61-151659号公報)、フタロ  
シアニン化合物(特開昭48-34189号及び同57  
-148745号公報)等が、半導体レーザー用の光導電  
材料として提案されている。

【0003】半導体レーザー用の感光材料として、有機  
光導電材料を使用する場合、まず、感光波長が長波長ま  
で伸びていること、次に、形成される感光体の電気特

性、耐久性がよいことなどが要求される。

【0004】有機光導電性物質の中で、フタロシアニン  
化合物は半導体レーザー波長領域にも感度を示すものと  
して注目されている。しかしながら、可視光領域から半  
導体レーザー発振領域において、また、負帯電型におい  
て電子写真特性に優れたフタロシアニン化合物は見い出  
されていないのが現状である。さらに、従来知られてい  
るフタロシアニン化合物は、電子写真感光体として用い  
る場合、特に単層型感光体として用いた場合、残留電位  
の上昇が著しいという欠点を有している。

【0005】また、従来、特に上記積層型電子写真感光  
体に高帯電性、高感度および低残留電位性、繰り返し使  
用におけるこれら諸特性の維持性、画質の維持性を付与  
すべく種々の試みがなされて来た。一般に感光層が顔料  
と結着樹脂とからなる感光体においては、程度の差はあ  
るものの帯電・露光プロセスの繰り返しにより帯電性の  
低下、暗減衰の増大、残留電位の上昇、画質不良が生じ  
て来る。これらの欠陥を防止するため、導電性基体と感  
光層との間に有機物質、無機物質を含有するさまざまな  
下引き層を設けることが提案されてきた。また、導電性  
基体上に電荷発生能と電荷移動能を兼ね備えた単層構成  
の感光体においても導電性基体との間に下引き層を設け  
ることが同様に検討されている。

【0006】下引き層の目的は導電性基体からの不必要  
な電荷注入を阻止すること、露光時に電荷発生層で発生  
した電荷の受容を適度に維持することまた、感光層の基  
体への接着性の改良にある。これまで提案されている例  
として、例えば、特開昭47-6341号公報に硝酸セ  
ルロース系樹脂下引き層が、特開昭48-47344号  
公報、同61-110153号公報にはポリアミド系樹  
脂下引き層が、特開昭48-26141号には酢酸ビニ  
ル系樹脂下引き層が、特開昭58-105155号公報  
にはポリビニルアルコール系下引き層がそれぞれ開示さ  
れている。しかしながらこれらの下引き層を用いた場  
合、帯電性や画質維持性に対する改良の効果を十分引き  
出すため下引き層の膜厚を増すと感光体の感度低下、残  
留電位の増大を招きやすい欠点があった。一方、下引き  
層に電子受容性物質を含有させることで層内の電荷移動  
能を付与し下引き層としての機能を改良する例が特公昭  
61-35551号公報、特開昭59-160147号  
公報に開示されているがこれらで開示されているフルオ  
レノン化合物、テトラシアノキノジメタン等の電子受容  
性物質は溶剤に可溶性であるため、下引き層の上に感光  
層を形成する際電子受容性物質が感光層に溶出するため  
感光層塗工液の溶剤が限定されるなどの欠点があった。  
これらの欠点に対して、特開昭63-208853号公  
報、特開昭64-3671号公報には電子移動性顔料を  
含有した下引き層が開示されている。しかしながら、こ  
れらの下引き層は電子移動性顔料を樹脂に分散して形成  
されるため、下引き層としての諸機能が顔料の分散状態

に左右されやすく、特に繰り返し使用時の画質の維持という点では必ずしも十分満足できるものではなかった。また従来使用されている電子移動性顔料の電子移動性能は、長期の高帯電性、低残留電位性を維持できる繰り返し使用に対して必ずしも十分満足できるものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上述の感光層又は下引き層における欠点を解消し、繰り返し使用しても高感度を維持し高帯電性、低残留電位性が劣化せず、従って画像濃度の低下や地汚れを生じない良好な画像を与える電子写真感光体を提供することにある。

【0008】

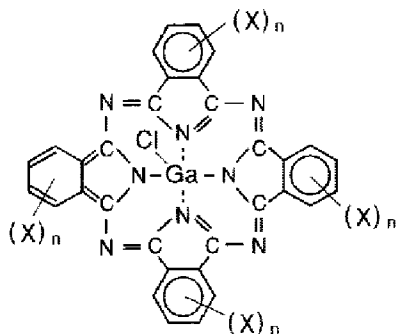
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを感光層及び／又は下引き層に含有させることで感光層及び／又は下引き層の電子輸送能が高く繰り返し安定性に優れ、画像濃度の低下や地汚れを生じない良好な画像を長期にわたり維持する電子写真感光体を提供できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、(1)本発明の電子写真感光体は、下記一般式(I)で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを感光層に用いることを特徴とする。

【0010】

【化2】

一般式(I)



【0011】(式中、Xは電子吸引性基を表し、nは2～4の整数を表す。)

(2)本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と電荷発生層と電荷輸送層とを含む積層型電子写真感光体であって、この電荷発生層が前(1)項記載の一般式(I)で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂とを含むことを特徴とする。

【0012】(3)本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と光導電層を含む単層型電子写真感光体であって、この光導電層が前(1)項記載の一般式(I)で表

される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂とを含むことを特徴とする。

【0013】(4)本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも下引き層と感光層とを有する電子写真感光体において、少なくとも下引き層に前(1)項記載の一般式(I)で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを含有させたことを特徴とする。

【0014】帯電方式が負帯電で積層型の感光体の場合、電荷発生層での表面近傍で発生した電荷の内、正の電荷は電荷輸送層を移動して感光体表面の帯電電荷を打ち消すが、その時に同時に発生した負電荷は電荷発生層を移動して基板に到達しなければ電荷が残留電位として残ってしまうことになる。つまり、電荷発生層が電子輸送性を持っていない場合、残留電位が上昇することになる。特に、単層型の感光体の場合は、電子の移動距離が長くなり、この傾向が顕著になる。本発明に用いられる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンは、電子輸送性を有するため残留電位の上昇を押さえると考えられる。nが1の場合は移動度が低く上記の効果が得られにくくなり好ましくない。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンは前記一般式(I)で表される。ここで、電子吸引性基Xとしては例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン基等が含まれ、中でも、効果の点から塩素原子、フッ素原子、臭素原子のようなハロゲン原子又はニトロ基が好ましく、さらに塩素原子、フッ素原子がより好ましい。nは電子の輸送性に関連し、2～4が用いられる。nが1の場合は前記の理由から好ましくない。

【0016】本発明で用いられる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンは次のようにして製造される。すなわち、電子吸引性基置換フタロニトリルと金属塩化物とを加熱融解または有機溶媒の存在下で加熱するフタロニトリル法、電子吸引性基置換ジイミノイソインドリンと金属塩化物とを有機溶媒の存在下で加熱するジイミノイソインドリン法、電子吸引性基置換無水フタル酸を尿素および金属塩化物とを加熱融解または有機溶媒の存在下で加熱するワイラー法、電子吸引性基置換シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、電子吸引性基置換ジリチウムフタロシアニンと金属塩とを反応させる方法等、公知のフタロシアニン化合物の合成法により製造することができる。

【0017】これらの合成方法において使用する有機溶媒としては、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等の反応不活性な高沸

点の溶媒が好ましい。すなわち、本発明に用いられる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンは、例えば電子吸引性基置換フタロニトリルと塩化ガリウム化合物を上記有機溶媒中で140°C〜300°Cで加熱撹拌して合成することができる。また、電子吸引性基置換フタロニトリルの代わりに電子吸引性基置換ジイミノイソインドリンを使用することもできる。

【0018】上記の方法で製造した電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの結晶は、大粒径である場合があり、必要に応じて微細化することができる。微細化は上記の方法で製造した結晶をサンドミル、遊星式ミル、ボールミル、振動式ボールミル、コボールミル、アトライター、ダイノミル等の機械的方法で磨砕メディアとともに、溶剤中で湿式磨砕するか、自動乳鉢、遊星式ミル、振動式ボールミル、縦型円筒振動ミル、CFミル、ニーダー等の機械的処理法で乾式磨砕するか、あるいは乾式磨砕後さらに磨砕メディアと共に湿式磨砕することにより実施されるがこれらの方法に限定されるものではない。また、乾式磨砕の際、必要に応じて食塩、ほう硝等の磨砕助剤を用いることもできる。乾式磨砕の処理時間は2時間以上が好ましい。

【0019】上記の湿式磨砕処理に使用する溶剤は、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール等の脂肪族アルコール類、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、 $\alpha$ -フェニルエチルアルコール等の芳香族アルコール類、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、フェノール、クレゾール、カテコール、等のフェノール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の脂肪族アミド類、ジメチルスルホキシド、プロパンスルトン等のイオウ誘導体、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、水等から単独もしくは2種以上の混合溶剤から選択することができる。

【0020】使用する溶剤の量は電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニン1重量部に対して1〜200重量部、好ましくは、10〜100部が用いられる。また湿式磨砕の処理時間は3時間以上が好ましく、処理温度は0°C〜溶剤の沸点以下、好ましくは10〜60°Cで処理される。

【0021】さらに、本発明で使用される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンは、必要に応じて乾式磨砕に続き溶剤中で湿式処理することができる。湿式処理に使用する溶剤は、例えば特開平5-98181公報、特開平5-194523公報で開示しているメタノール、エタノール、n-ブタノール、n-プロパノール、

ル、iso-プロパノール等の脂肪族アルコール類、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、 $\alpha$ -フェニルエチルアルコール等の芳香族アルコール類、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、フェノール、クレゾール、カテコール、等のフェノール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の脂肪族アミド類、ジメチルスルホキシド、プロパンスルトン等のイオウ誘導体、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、水等から単独もしくは2種以上の混合溶剤から選択することができる。また処理装置としては、ボールミル、アトライター、ロールミル、コボールミル、サンドミル、ホモミキサー等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。使用する溶剤の量は電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニン1重量部に対して1〜200重量部、好ましくは、10〜100部が用いられる。また湿式処理の時間は3時間以上が好ましく、処理温度は0°C〜溶剤の沸点以下、好ましくは10〜60°Cで処理される。

【0022】このようにして処理を行った中でも、Cu-K $\alpha$ 線( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )をX線源としたX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta\pm0.2^\circ$ )が、nが2、Xが塩素の $26.8^\circ$ または $26.0^\circ\sim27.5^\circ$ にピークを有する結晶、nが2、Xがフッ素の $7.0^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 及び $27.1^\circ$ 、または $6.8^\circ$ 、 $15.3^\circ$ 、 $16.4^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 及び $28.9^\circ$ 、または $6.8^\circ$ 、 $15.5^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 及び $30.1^\circ$ にピークを有する結晶、nが4、Xが塩素の $21.3^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $24.9^\circ$ 、 $26.1^\circ$ 、 $30.7^\circ$ 及び $31.3^\circ$ 、または $24.5^\circ\sim26.5^\circ$ にピークを有する結晶が望ましい。

【0023】また、感光体に要求される特性に応じて上述の電子吸引性置換クロロガリウムフタロシアニンを2種以上含有させて用いることができる。

【0024】次に、上記の処理方法により得られる電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを感光層及び／又は下引き層における光導電材料として使用する電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、感光層が単層構成のもので、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構成のものでよい。さらに、最外層に保護層を有するものでよい。

【0025】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と電荷発生層と電荷輸送層とを含む積層型電子写真感光体であって、この電荷発生層が前記の一般式(I)で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂とを含むことを一つの特徴としている。感光

層が積層構造を有する場合において、電荷発生層は上記電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンおよび結着樹脂から構成される。図1および図3は、本発明において、下引き層を含まない電子写真感光体を模式的に示す断面図である。図1において、電荷発生層10およびその上に積層された電荷輸送層12からなる感光層が導電性支持体14上に被覆されている。図2においては、電荷発生層10と導電性支持体14の間に下引層16が介在しており、また図3においては、感光層の表面に保護層18が被覆されている。さらに、図4においては、下引層16と保護層18の両者が積層されている。

【0026】本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に少なくとも下引き層と感光層とを有する電子写真感光体であって、少なくともこの下引き層が前記の一般式(1)で表される電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂とを含むことを一つの特徴としている。この場合、電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンは下引き層のみに含まれることが好ましいが、下引き層と感光層の両層に含まれてもよい。図5～図8はこの下引き層を有する電子写真感光体を模式的に示す断面図である。図5においては、電荷発生層10およびその上に積層された電荷輸送層12からなる積層型感光層と導電性支持体14との間に下引き層16が配置されている。図6においては、電荷発生能と電荷輸送能とを単一層に有する単層型感光層20と導電支持体14との間に下引き層16が介在している。図7においては、図5の感光体の感光層表面に保護層18が被覆されている。図8においては、図6の感光体の感光層表面に保護層18が被覆されている。以下、上記層10～20について詳細に説明する。

【0027】本発明の電子写真感光体における電荷発生層10は、結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に前記電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを分散させて塗布液を調製し、図1～4においては、それを導電性支持体14又は下引層16上に塗布することによって形成される。使用する結着樹脂は広範な樹脂から選択することができる。好ましい結着樹脂としては、例えば、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、変性ポリエーテル型ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、カゼインや、塩化

ビニル酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシル変性塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、カルボキシル変性塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキッド樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレント等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。中でも、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂がさらに好ましい。しかし、これらの絶縁性樹脂あるいは有機光導電性ポリマーに限定されるものではない。またこれらの結着樹脂は単独もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0028】結着樹脂を溶解する分散媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、MEK、シクロヘキサノン等のケトン類、DMF、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、THF、ジオキサン、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の環状または直鎖状のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、リグロイン等の鉱油、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類などを単独または2種以上混合して用いることができる。

【0029】前記電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂との重量比は、40:1～1:20、好ましくは10:1～1:10の範囲である。電子吸引性基置換ガリウムフタロシアニンの比率が高すぎる場合には塗布液の安定性が低下し、一方、低すぎる場合には感光体の感度が低下するので、上記範囲に設定するのが好ましい。電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを分散処理する方法としては、公知の方法、例えば、ボールミル、サンドグラインドミル、遊星ミル、コボールミル、ローミル等の方法を用いることができる。結着樹脂と電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの混合方法としては例えば電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを分散処理中に結着樹脂を粉末のまま、もしくはポリマー溶液として加え同時に分散する方法、分散液を結着樹脂のポリマー溶液中に混合する方法、あるいは逆に分散液中にポリマー溶液を混合する方法等のいずれの方法を用いてもかまわない。また、分散によって電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの結晶形が変化しない条件が必要とされる

が、本発明で実施した分散法のいずれを採用しても分散前と結晶形が変化していないことが確認されている。

【0030】塗布液の塗布は浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を採用することができる。また、塗布液の乾燥は、室温における指触乾燥後、30～200℃の温度で5分～2時間の範囲で静止または送風下で加熱乾燥するのが好ましい。そして、電荷発生層10の膜厚は、通常0.05～5μm、好ましくは0.15～2.0μmが適当である。膜厚が0.05μm未満では十分な光感度を得るのが難しく、5μmを越えると暗減衰の増加が生じ好ましくない。

【0031】下引き層16を有する感光体において、積層構成の場合(図5、7)、電荷発生層10はスーダグレッド、ダイアムブルー、ジェスナグリーンBなどのアゾ顔料、アルゴリイエロー、ヒレンキノン、インダグスレンブリリアントバイオレットRRP等のキノン顔料、キノシアニン顔料、ベンズイミダゾールペリレンなどのペリレン顔料、インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ染料、チタニルオキシフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、メタルフリーフタロシアニン等のフタロシアニン顔料、キナクリドン顔料などの電荷発生物質をポリビニルブチラール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアリレート樹脂(ビスフェノールAとフタル酸の重合体等)、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の結着樹脂に分散させ、この分散液を前述の下引き層に塗工することによって形成できる。電荷発生材料と結着樹脂との配合比(重量)は、40:1～1:20、好ましくは10:1～1:10の範囲である。

【0032】本発明の電子写真感光体における電荷輸送層12は、電荷輸送材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。電荷輸送材料としては例えば、2,5-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリフェニルピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、ベンジルアニリン等の芳香族第三級モノアミノ化合物、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン等の芳香族第三級ジアミノ化合物、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-5,6-ジ-(p-メトキシフェニル)-1,2,4-トリアジン等の1,2,4-トリアジン誘

導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-2,2-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-スチリルキナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシ-2,3-ジ-(p-メトキシフェニル)ベンゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-(2,2-ジフェニルビニル)-N,N'-ジフェニルアニリン等のα-スチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体等の電子供与物質が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの電荷輸送材料は単独または2種以上混合して用いられ、電荷輸送材料がポリマーの場合はそれ自体で層を形成してもよい。

【0033】電荷輸送層12を形成する結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等、前記電荷発生層10に使用されるものと同様の樹脂が使用できる。電荷輸送層12は、上記電荷輸送材料と結着樹脂および前記電荷発生層10を形成する際に用いる有機溶剤と同様のものを用いて塗布液を調製した後、前記したコーティング法と同様の手段により塗布液を電荷発生層10上に塗布して形成することができる。その際、電荷輸送材料と結着樹脂との割合は結着樹脂100重量部に対して電荷輸送材料が5～500重量部の範囲より使用される。また、電荷輸送層12の膜厚は、一般的には5～50μm程度、好ましくは10～30μm程度が適当である。

【0034】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と光導電層を含む単層型電子写真感光体であって、この光導電層が前記の一般式(I)で表される電子吸引力性基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂とを含むことを一つの特徴としている。本発明の感光層が単層構造を有する場合においては、感光層は電子吸引力性基置換クロロガリウムフタロシアニンが結着樹脂に分散された光導電層よりなる。また、この層に電荷輸送材料を含んでも良い。結着樹脂および電荷輸送材料は前記と同様のものが使用され、前記と同様の方法に従って光導電層が形成される。その場合結着樹脂は、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、フェノキシ樹脂、変性エーテル型ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂およびメタクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましい。中でも、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルア

セタール樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂およびメタクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂であることがさらに好ましい。感光層には必要に応じて酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を含んでも良い。電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニンと結着樹脂との重量比は、40:1~1:20、好ましくは10:1~1:10の範囲である。電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニンの比率が高すぎる場合には塗布液の安定性が低下し、一方、低すぎる場合には感光体の感度が低下するので、上記範囲に設定するのが好ましい。そして、電荷輸送材料を含む場合は、電荷輸送材料と結着樹脂との重量比は1:20~5:1程度、電荷発生材料と電荷輸送材料との配合比(重量)は1:10~10:1程度に設定するのが好ましい。また、光導電層の膜厚は通常5~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~40 $\mu\text{m}$ が適当である。膜厚が5 $\mu\text{m}$ 未満では帯電性の低下がみられ、50 $\mu\text{m}$ を越えると残留電位の上昇がみられ好ましくない。

【0035】下引き層を有する図6、8の感光体において、単層構造の感光層20は上記の通りである。

【0036】本発明における下引き層16としては電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニンを結着用樹脂に分散させて形成する。結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂等の熱可塑性樹脂を用いることができる。また、必要に応じてトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのようなイソシアネート基含有化合物とビスフェノールA型エポキシ樹脂を加熱重合させて得られるような種々の熱硬化性樹脂を用いることもできる。結着樹脂を溶解する分散媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、MEK、シクロヘキサノン等のケトン類、DMF、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、THF、ジオキサン、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の環状または直鎖状のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、リグロイン等の鉱油、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類などを単独または2種以上混合して用いることができる。クロロガリウムフタロシアニンの含有量は樹脂10重量部に対して3重量部~100重量部であり、好ましくは5重量部~70重量部である。電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニン化合物の樹脂への分散方法

としては、公知の方法、例えば、ボールミル、サンドグラインドミル、遊星ミル、コボールミル、ローミル等の方法を用いることができる。また、分散によって電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニン結晶の結晶形が変化しない条件が必要とされるが、本発明で実施した分散法のいずれを採用しても分散前と結晶形が変化していないことが確認されている。

【0037】本発明における下引き層は、厚さが0.05 $\mu\text{m}$ ~12.0 $\mu\text{m}$ であり、0.1 $\mu\text{m}$ ~10.0 $\mu\text{m}$ の範囲に設定するのが好ましい。厚さが0.05 $\mu\text{m}$ 以下であると膜厚の均一性を保持するのが難しく、12.0 $\mu\text{m}$ 以上であれば長期の使用において残留電位の上昇が生じてくる。また抵抗率は、本発明中の電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニンが電子輸送能に優れるため、従来開示されている $10^5 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度より高くても使用でき、 $10^6 \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度が好ましい。

【0038】導電性支持体14と感光層との間にはさらに、本発明以外の下引き層が設けられてもよい。電子吸引力置換クロロガリウムフタロシアニンをを用いない。下引層としては、例えばアルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、アミノ澱粉、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド、等の有機層、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機金属類、シランカップリング剤等の公知の結着樹脂を用いることができる。下引層の膜厚は0.01~20 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、0.05~10 $\mu\text{m}$ の範囲で使用されるのが最も効果的である。

【0039】導電性支持体14としては、電子写真感光体として使用可能なものならば、いかなるものも使用することができる。具体的には、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、アルミニウム、チタン、ニッケル、クロム、ステンレス、金、バナジウム、酸化スズ、酸化インジウム、インジウムスズオキシド(ITO)等の薄膜を被覆したプラスチックフィルム等あるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。さらに必要に応じて、導電性支持体14の表面は、画質に影響の無い範囲で各種の処理を行ってもよく、例えば、表面の酸化処理や薬品処理および着色処理または砂目立て等の乱反射処理などを施してもよい。

【0040】本発明は、さらに必要に応じて、感光層表面に保護層18を被覆してもよい。保護層は導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。導電性材料としては、ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(m-ト



リル)ベンジジン等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属酸化物を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、この保護層に用いる結着樹脂としては、例えば前記結着樹脂として例示したものを使用することができる。上記保護層はその電気抵抗が $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となるように構成することが好ましい。電気抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ より高くなると残留電位が上昇しカブリの多い複写物となってしまう、一方、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より低くなると画像のボケ、解像力の低下が生じてしまう。また、保護層は解像光に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。この保護層の膜厚は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が適当である。

【0041】本発明の電子写真感光体は各機能層を種々選択することによって、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、電子写真方式製版システム用感光体として利用することができる。

【0042】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例において「部」は重量部を意味する。

〔合成例1〕2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタクロロクロロガリウムフタロシアニンの合成  
窒素雰囲気下、室温で4, 5-ジクロロフタロニトリル10部を $\alpha$ -クロロナフタレン20部中に分散し、三塩化ガリウム2.3部を $\alpha$ -クロロナフタレン45部とともに加え、 $200^\circ\text{C}$ において6時間反応させた後、生成物を熱時ろ過し、DMSO、メタノールで洗浄した。次いで、湿ケーキを減圧乾燥して2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタクロロクロロガリウムフタロシアニン(以下、「8Cl-C1GaPc」と言う)6.9部を得た。得られた化合物の粉末X線回折図(以下、「X線図」と言う)(理学電機製 Rotaflex X線回折装置CN2726A1: Cu-K $\alpha$ 線をX線源としてTube電圧40kV, Tube電流30mAにて測定した。以下同様。)を図9に示し、また、この化合物の赤外線吸収スペクトル(以下、「IR図」と言う)(日立製270-30 Infrared Spectrophotometerにて測定した。以下同様。)を図18に示す。IR図から、この化合物が8Cl-C1GaPcであることが確認された。

〔合成例2〕2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタフルオロクロロガリウムフタロシアニンの合成

窒素雰囲気下、室温で4, 5-ジフルオロフタロニトリル10部を $\alpha$ -クロロナフタレン20部中に分散し、三塩化ガリウム2.7部を $\alpha$ -クロロナフタレン45部とともに加え、 $200^\circ\text{C}$ において5時間反応させた後、生成物を熱時ろ過し、DMSO、メタノールで洗浄し

た。次いで、湿ケーキを減圧乾燥して2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタフルオロクロロガリウムフタロシアニン(以下、「8F-C1GaPc」と言う)8.7部を得た。得られた化合物のX線図を図10に示し、また、この化合物のIR図を図19に示す。このIR図から、この化合物が8F-C1GaPcであることが確認された。

〔合成例3〕ヘキサデカクロロクロロガリウムフタロシアニンの合成

窒素雰囲気下、室温で尿素80g、ホウ酸6g、テトラクロロフタル酸無水物64.9部を $\alpha$ -クロロナフタレン100部中に分散し、三塩化ガリウム10部を $\alpha$ -クロロナフタレン50部とともに加え、 $220^\circ\text{C}$ において5時間反応させた後、生成物を熱時ろ過し、DMSO、メタノールで洗浄した。次いで、湿ケーキを減圧乾燥してヘキサデカクロロクロロガリウムフタロシアニン(以下、「16Cl-C1GaPc」と言う)24.3部を得た。得られた化合物のX線図を図11に示し、また、この化合物のIR図を図20に示す。このIR図から、この化合物が16Cl-C1GaPcであることが確認された。

〔実施例1~3〕合成例1~3で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニン3部を自動乳鉢によって24時間乾式粉碎した。さらに、得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニン0.5部をN, N-ジメチルホルムアミド13.5部と、直径2mmのガラスビーズ30部と共に1週間溶剤処理した後、結晶を分離し、乾燥して、それぞれ電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニン0.4部を得た。得られた化合物のX線図をそれぞれ図12~14に示し、また、これらの化合物のIR図をそれぞれ図21~23に示す。これらのX線図より、Cu-K $\alpha$ 線( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )をX線源としたブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、8Cl-C1GaPcは $26.0^\circ \sim 27.5^\circ$ に、8F-C1GaPcは $6.8^\circ$ 、 $15.3^\circ$ 、 $16.4^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 及び $28.9^\circ$ に、16Cl-C1GaPcは $24.5^\circ \sim 26.5^\circ$ にピークを有することがわかる。

〔実施例4~6〕N, N-ジメチルホルムアミド13.5部の代わりにメタノール13.5部を用いた以外は、実施例1と同様に処理し、それぞれ電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニン0.4部を得た。得られた化合物のX線図をそれぞれ図15~17に示し、また、これらの化合物のIR図をそれぞれ図24~26に示す。これらのX線図より、Cu-K $\alpha$ 線( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )をX線源としたブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、8Cl-C1GaPcは $26.0^\circ \sim 27.5^\circ$ に、8F-C1GaPcは $6.8^\circ$ 、 $15.5^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 及び $30.1^\circ$ に、16Cl-C1GaPcは $24.5^\circ \sim 26.5^\circ$ にピークを有する

ことがわかる。

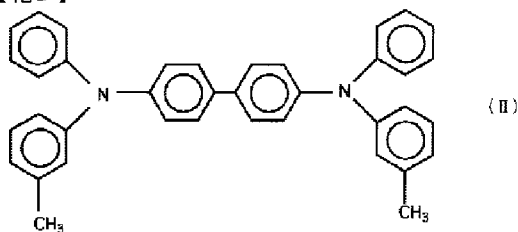
〔実施例7〕アルミニウム基板上にジルコニウム化合物（商品名：オルガノテックスZC540、マツモト製薬社製）10部およびシラン化合物（商品名：A1110、日本ユニカー社製）1部とi s o -プロパノール40部およびn -ブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.2μmの下引き層を形成した。

【0043】次いで、実施例1で得られた電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニン1.2部を、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックBM-S、積水化学社製）0.8部およびn -ブタノール48部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで2時間処理して分散させた。得られた塗布液を、上記下引き層上にワイヤーバーコーティング法によって塗布し、115℃において10分間加熱乾燥して膜厚約0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0044】次に、下記構造式(II)で示される電荷輸送材料N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン2部と、下記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂〔1,1'-ジ(p-フェニレン)シクロヘキサノカーボネート〕3部を、クロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸漬塗布法により塗布し、120℃で1時間加熱乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層を形成して、積層型の電子写真感光体を得た。

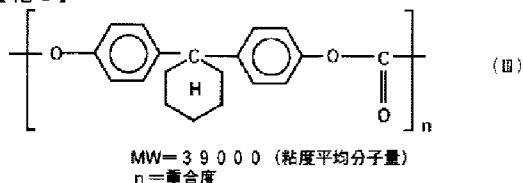
【0045】

【化3】



【0046】

【化4】



【0047】〔実施例8~12〕電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニンとして実施例2~6で得られたものを用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を得た。

〔実施例13〕実施例7と同様にアルミニウム基板上にオルガノテックスZC540 10部およびA1110 1部とi s o -プロパノール40部およびn -ブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.2μmの下引き層を形成した。

【0048】次いで、実施例1で得られた電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニン1.2部を、エスレックBM-S0.8部およびn -ブタノール18部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで2時間処理して分散させた。得られた塗布液を、上記下引き層上にワイヤーバーコーティング法によって塗布し、115℃において60分間加熱乾燥して膜厚約10μmの電荷発生層を形成し、単層型の電子写真感光体を得た。

〔実施例14〕電子吸引力基置換クロロガリウムフタロシアニンとして実施例5で得られたものを用いた以外は、実施例13と同様にして電子写真感光体を得た。

【0049】このようにして得られた実施例7~14及び後記に得られた比較例3~5の電子写真感光体について電子写真特性を下記のようにして測定した。

【0050】マシンスキャナーを用いて、常温常湿(20℃、40%RH)の環境下のコロナ放電により感光体を初期表面電位-800(V)に帯電させ、0.538秒間放置してV<sub>DDP</sub>(V)を測定し、暗減衰V<sub>DDR</sub>(V)(V<sub>DDR</sub>=V<sub>DDP</sub>-(-800))を算出した。その後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを用いて780nmの単色光に分光し、感光体表面上に照射して、初期感度(単位光量あたりの減衰電位の初期値)dV/dE(kV・m<sup>2</sup>/J)を測定した。さらに、10mJ/m<sup>2</sup>照射後の残留電位V<sub>RP</sub>(V)を測定した。測定結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	用いたガリウムフタロシアニン	V <sub>DDP</sub> (V)	V <sub>DDR</sub> (V)	dV/dE (kV m <sup>2</sup> /J)	V <sub>RP</sub> (V)
実施例7	実施例1	-787	13	192	29
実施例8	実施例2	-786	14	193	26
実施例9	実施例3	-772	28	204	18
実施例10	実施例4	-785	15	188	32
実施例11	実施例5	-788	12	198	30
実施例12	実施例6	-773	27	208	15
実施例13	実施例1	-782	18	216	55
実施例14	実施例5	-785	15	220	51
比較例3	比較例1	-785	15	183	52
比較例4	比較例2	-788	12	175	55
比較例5	比較例1	-787	13	152	82

【0052】〔比較合成例1〕クロロガリウムフタロシアニンの合成

窒素雰囲気下、室温でフタロニトリル10部を $\alpha$ -クロロナフタレン20部中に分散し、三塩化ガリウム3.1部を $\alpha$ -クロロナフタレン45部とともに加え、200℃において5時間反応させた後、生成物を熱ろ過し、DMSO、メタノールで洗浄した。次いで、湿ケーキを減圧乾燥しクロロガリウムフタロシアニン7.1部を得た。

〔比較例1〕比較合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンをを用いた以外は、実施例1と同様に処理し、クロロガリウムフタロシアニン0.4部を得た。

〔比較例2〕比較合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンをを用いた以外は、実施例4と同様に処理し、クロロガリウムフタロシアニン0.4部を得た。

〔比較例3～4〕ガリウムフタロシアニンとして比較例1～2で得られたものをを用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を得た。

〔比較例5〕ガリウムフタロシアニンとして比較例1で得られたものをを用いた以外は、実施例13と同様にして電子写真感光体を得た。

〔実施例15〕実施例1で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニン5部を、ポリビニルブチラール樹脂（積水化学社製：エスレックBM-S）1部および酢酸ブチル80部とともに混合し、1/8inchスチール球250部と共にペイントシェイカーにて5時間分散後、得られた塗布液を浸せきコーティング法でアルミニウム基板上に塗布し、100℃において15分間加熱乾燥し、膜厚2 $\mu$ mの下引き層を形成した。

【0053】次にX型メタルフリーフタロシアニン1.0部を、ポリビニルブチラール樹脂（積水化学社製：エスレックBM-1）1部および酢酸ブチル100部とともに混合し、1/8inchスチール球250部と共に\*

\*ペイントシェイカーにて2時間分散後、得られた塗布液を浸せきコーティング法でアルミニウム基盤上の下引き層上に塗布し、100℃において10分間加熱乾燥し、膜厚0.18 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

【0054】つぎに前記構造式（II）で示されるN、N'-ジフェニル-N、N'-ビブス（m-トリル）ベンジジン2部と前記構造式（III）で示される〔1,1'-ジ（p-フェニレン）シクロヘキサンカーボネート〕3部をクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸せきコーティング法で塗布し、115℃において1時間加熱し、膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

〔実施例16～20〕電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンとして実施例2～6で得られたものをを用いた以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を得た。

〔比較例6〕実施例15において下引き層を設けず、他は同様の処方で感光体を作製した。

〔比較例7〕実施例15において下引き層用塗工液にメトキシメチル化ナイロン（トレジンEF-30T、帝国化学産業（株）製）5部をメタノール90部に溶解した塗液を用いた他は同様の処方で感光体を作製した。

〔比較例8〕実施例15において下引き層に用いられた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンにかえて、ペリレンレッドR-190結晶1.0部を用いた他は実施例15と同様の処方で感光体を作製した。

【0055】実施例15～20および比較例6～8の感光体評価上記のようにして作製された電子写真感光体について電子写真特性を下記のようにして測定した。

【0056】静電複写紙試験装置（川口電気社製：エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100）を用いて常温常湿（20℃、50%RH）の環境下に-6KVのコロナ放電により感光体を帯電させた後、タンダ

ステンランプの光をモノクロメータを用いて780nmの単色光に分光し、感光体表面上で $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ になるように調整し照射した。そして、その初期表面電位 $V_0$  (ボルト)、 $V_0$ の $1/2$ になるまでの半減露光量 $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )を測定し、その後10luxのタングステン光を1秒間感光体表面に照射し、残留電位 $V_R$  (ボルト)を測定した。また、減衰率DDR (%)についても測定した。さらに、上記の帯電、露光を300\*

\*0回繰り返した後の $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR、 $V_R$ を測定した。さらに実施例15~20および比較例6~8と同一の条件でドラム感光体を作製しこの電子写真感光体をレーザービームプリンター(富士ゼロックス製: FXXP-15)に装着して複写画像を形成し、複写を2万回繰り返した。それらの結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

	下引層 含有させる化合物	初期特性 (1回)				維持特性 (3000回)				複写画像 画質 (2万回後)
		$V_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	DDR (%)	$V_{RP}$ (V)	$V_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	DDR (%)	$V_{RP}$ (V)	
実施例15	実施例1	-818	4.6	2.0	22	-820	4.6	2.0	22	欠陥なし
実施例16	実施例2	-821	4.5	2.0	21	-819	4.8	2.0	21	欠陥なし
実施例17	実施例3	-832	4.4	2.0	23	-829	4.7	2.0	26	欠陥なし
実施例18	実施例4	-830	4.6	2.1	24	-830	4.6	2.1	27	欠陥なし
実施例19	実施例5	-832	4.5	2.0	25	-831	4.6	2.0	28	欠陥なし
実施例20	実施例6	-832	4.7	1.9	18	-830	4.7	2.1	23	欠陥なし
比較例6	下引層なし	-675	4.8	4.0	33	-675	5.7	5.5	41	黒点多発
比較例7	トリキシル 化ナフ	-705	4.7	3.0	24	-675	5.4	4.1	39	黒点多発
比較例8	ポリレド R-190	-741	4.7	2.8	23	-675	5.5	3.2	34	微少黒点多 発

【0058】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンをを用いた光導電材料は、感光波長が780nm近辺まで伸びているため、半導体レーザーを利用するプリンター、デジタルコ  
30 ピア等の電子写真感光体用光導電材料として非常に有用である。また、本発明の電子写真感光体は感光層及び／又は下引き層に電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンを少なくとも一種を含有させたことから、従来の感光層又は下引き層における欠点を解消し、繰返し使用しても高感度を維持し高帯電性、低残留電位性が劣化せず、従って長期の使用において画像濃度の低下や地汚れが生じない良好な画像を与える信頼性の高い電子写真感光体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる電子写真感光体の模式的断面図を示す。

【図2】 本発明にかかる電子写真感光体の別の模式的断面図を示す。

【図3】 本発明にかかる電子写真感光体の他の模式的断面図を示す。

【図4】 本発明にかかる電子写真感光体のさらに他の模式的断面図を示す。

【図5】 本発明にかかる電子写真感光体の別の模式的断面図を示す。

※【図6】 本発明にかかる電子写真感光体の他の模式的断面図を示す。

【図7】 本発明にかかる電子写真感光体のさらに他の模式的断面図を示す。

30 【図8】 本発明にかかる電子写真感光体の別の模式的断面図を示す。

【図9】 合成例1で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

【図10】 合成例2で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

【図11】 合成例3で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

【図12】 実施例1で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

40 【図13】 実施例2で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

【図14】 実施例3で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

【図15】 実施例4で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

【図16】 実施例5で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

【図17】 実施例6で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を示す。

※50 【図18】 合成例1で得られた電子吸引性基置換クロ

23

ロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

【図19】 合成例2で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

【図20】 合成例3で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

【図21】 実施例1で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

【図22】 実施例2で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

【図23】 実施例3で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

24

【図24】 実施例4で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

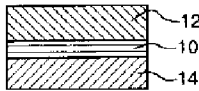
【図25】 実施例5で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

【図26】 実施例6で得られた電子吸引性基置換クロロガリウムフタロシアニンの赤外線吸収スペクトルを示す。

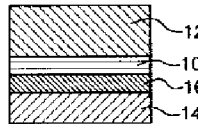
【符号の説明】

- 10 電荷発生層
- 12 電荷輸送層
- 14 導電性支持体
- 16 下引層
- 18 保護層
- 20 感光層

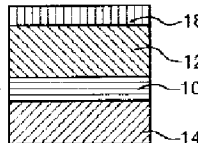
【図1】



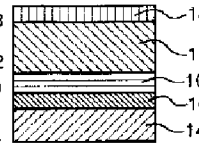
【図2】



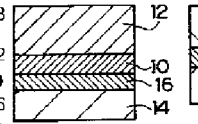
【図3】



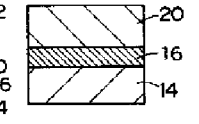
【図4】



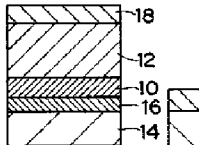
【図5】



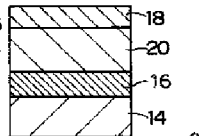
【図6】



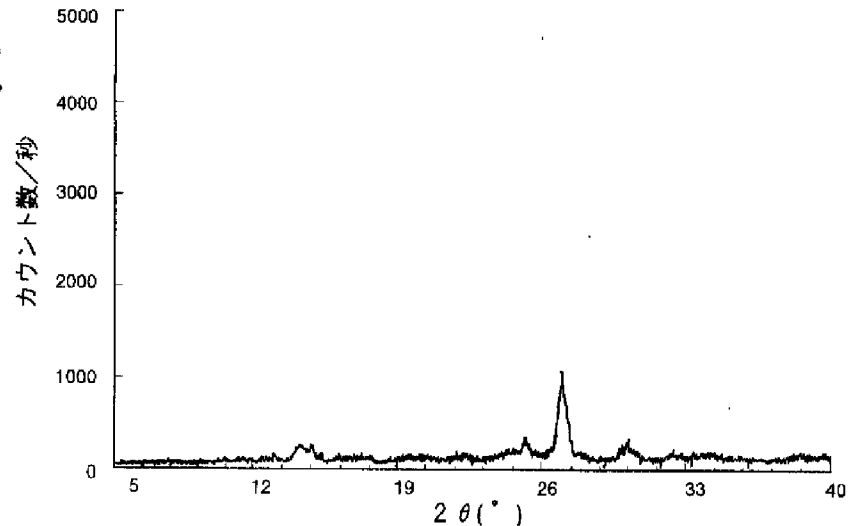
【図7】



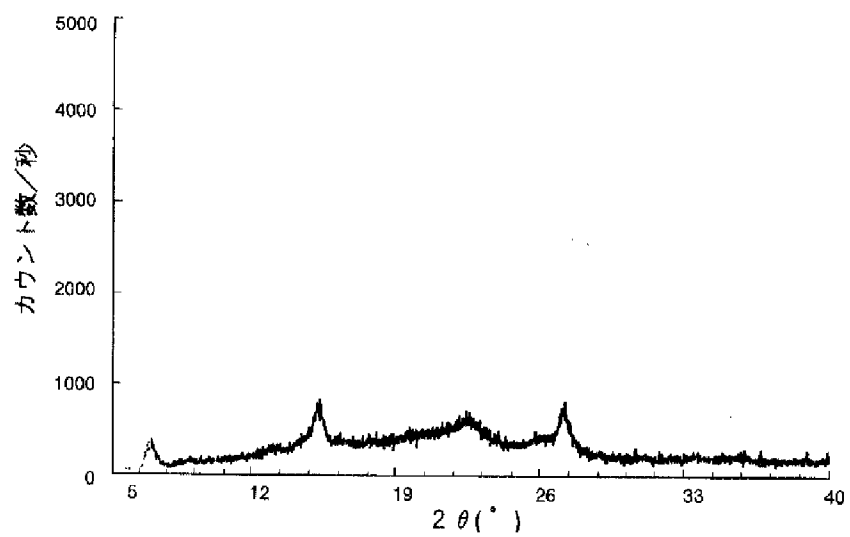
【図8】



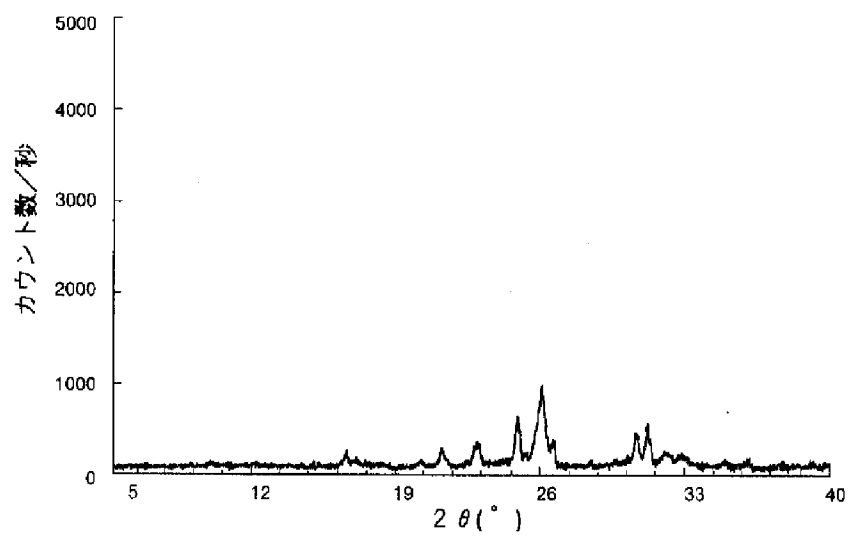
【図9】



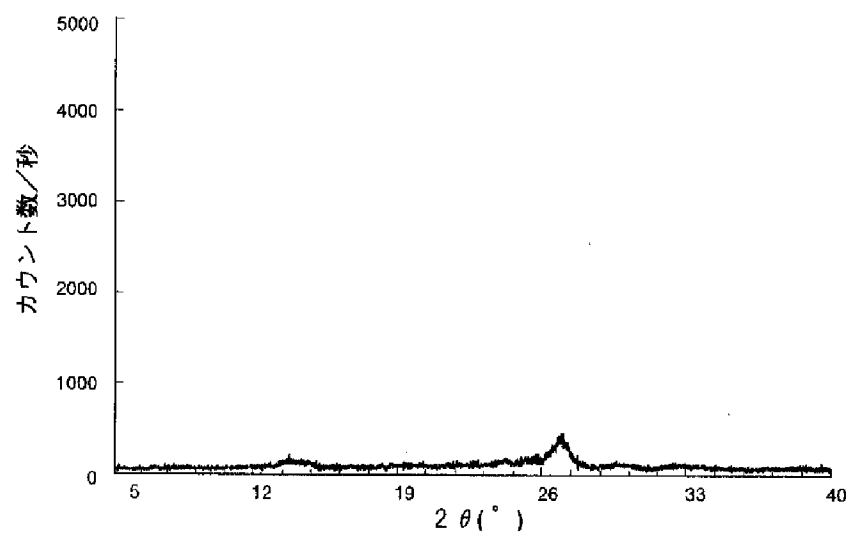
【図10】



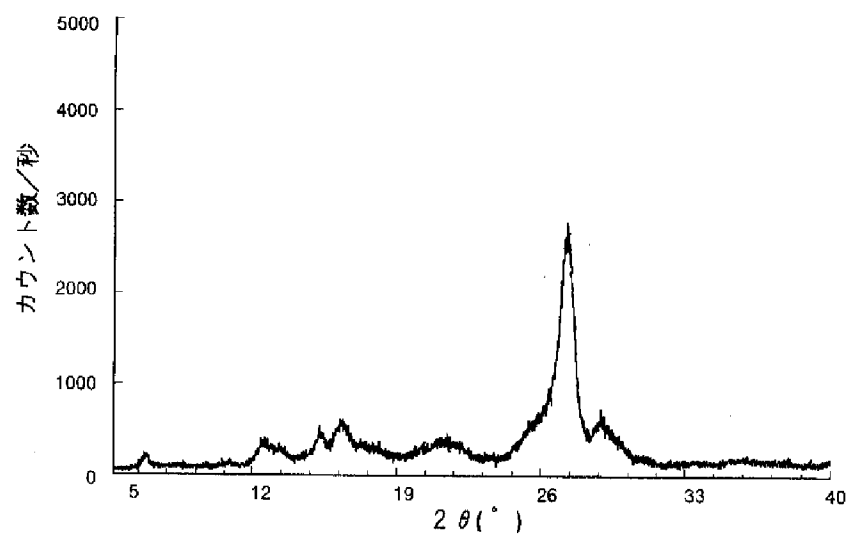
【図11】



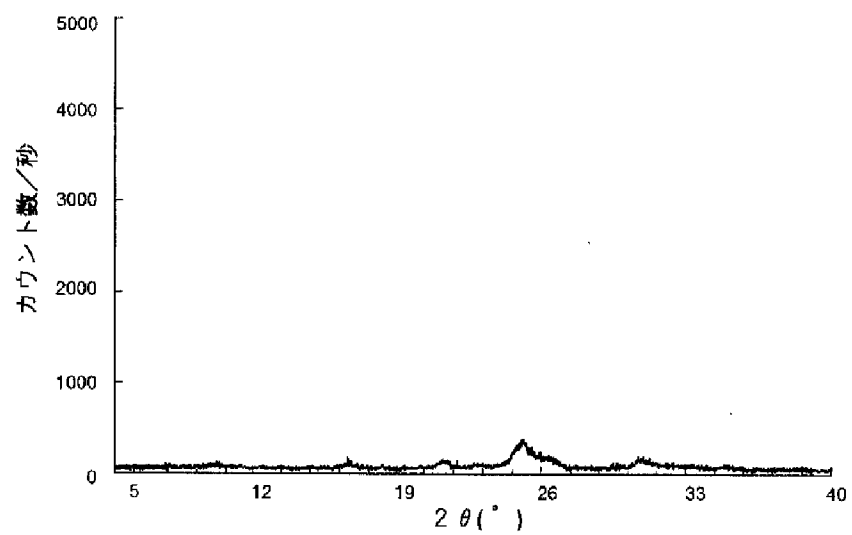
【図12】



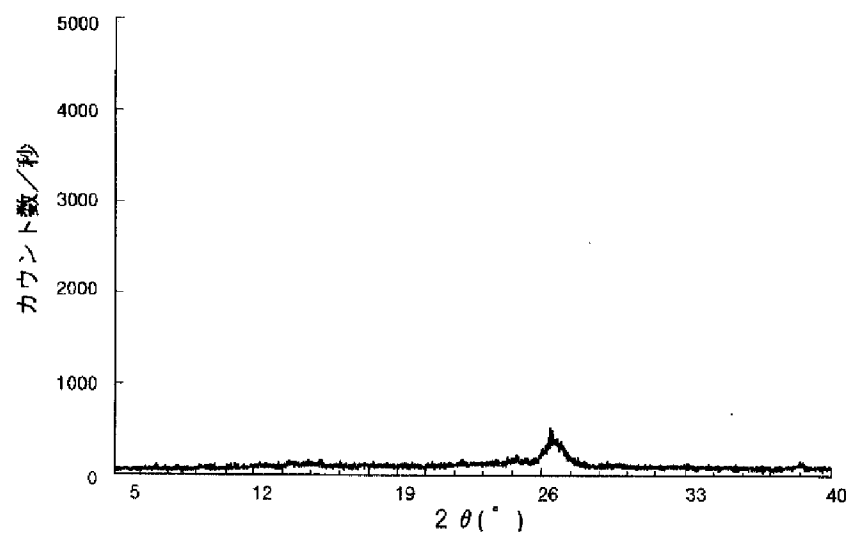
【図13】



【図14】

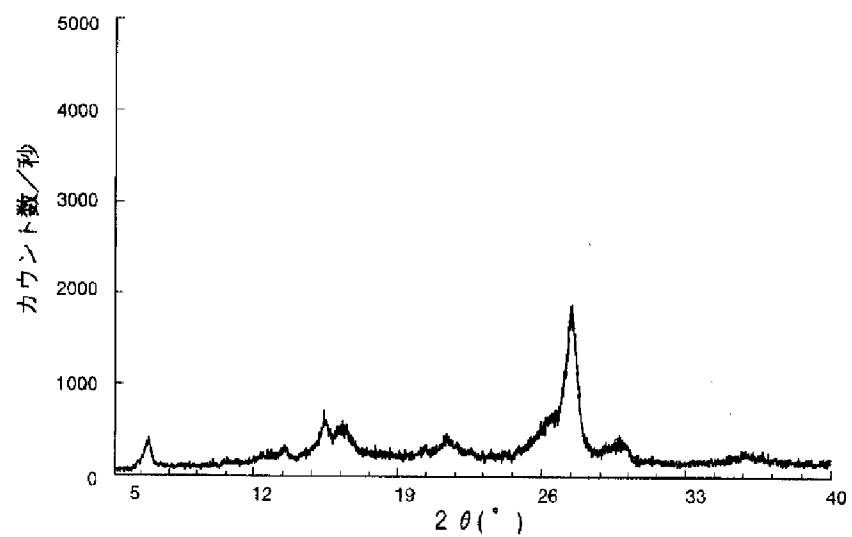


【図15】

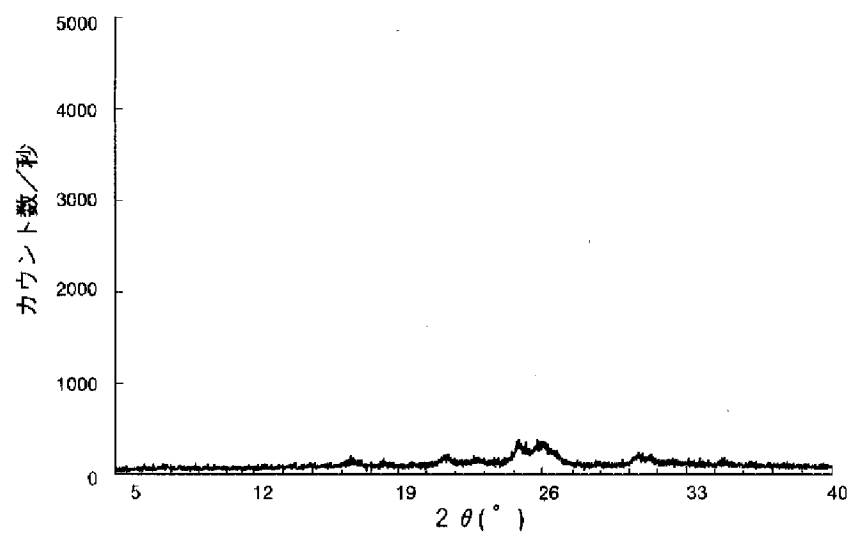




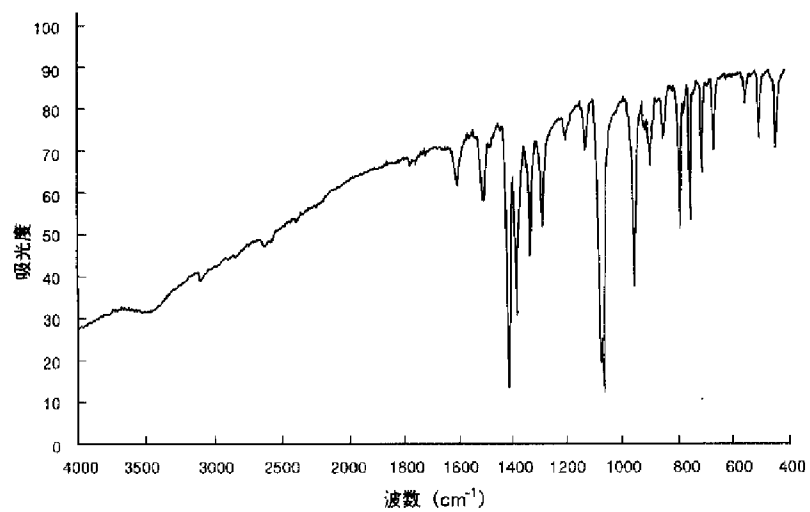
【図16】



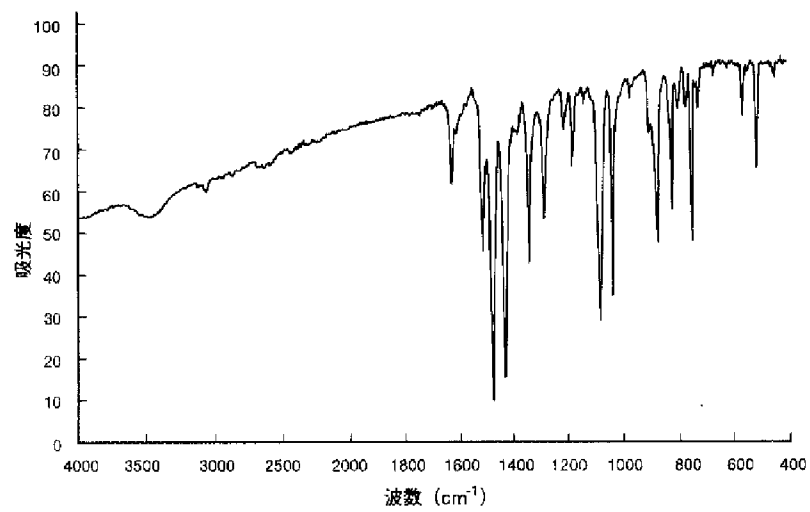
【図17】



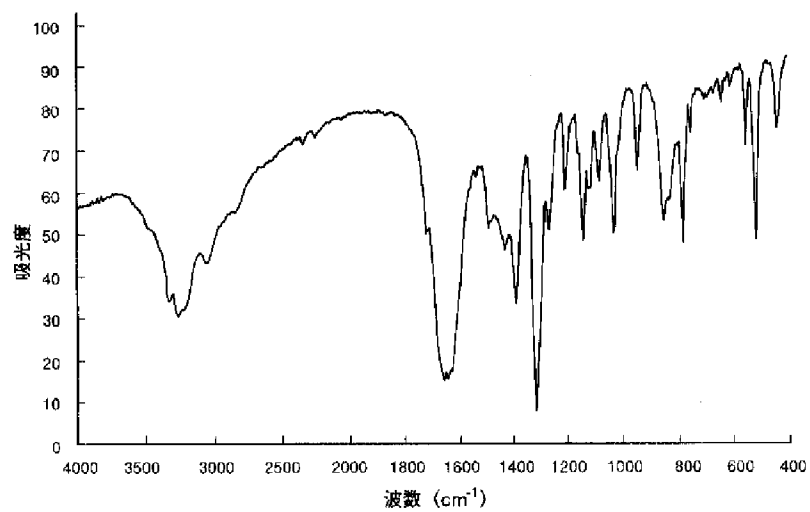
【図18】



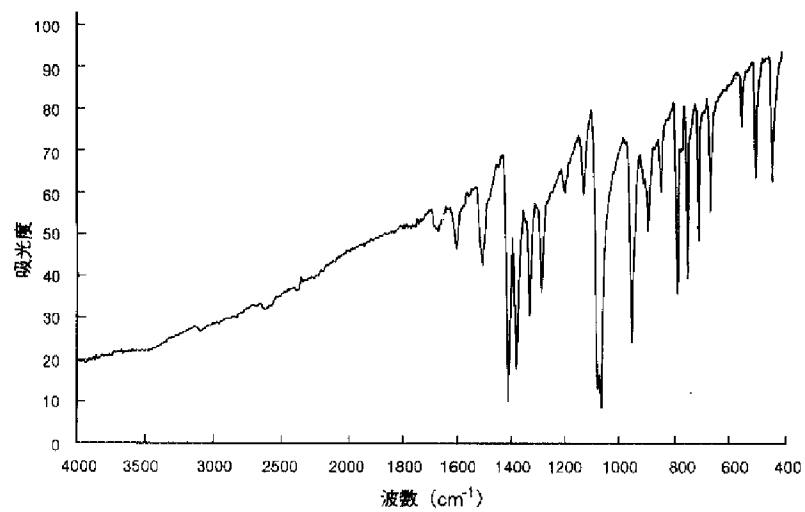
【図19】



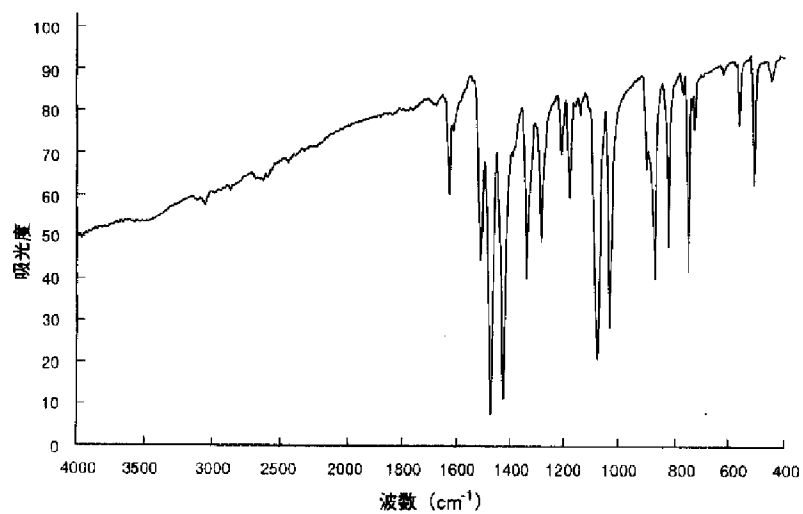
【図20】



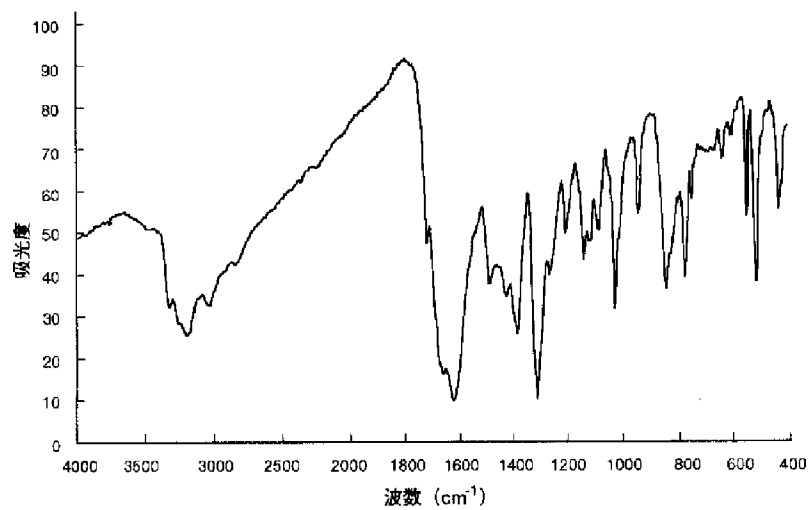
【図21】



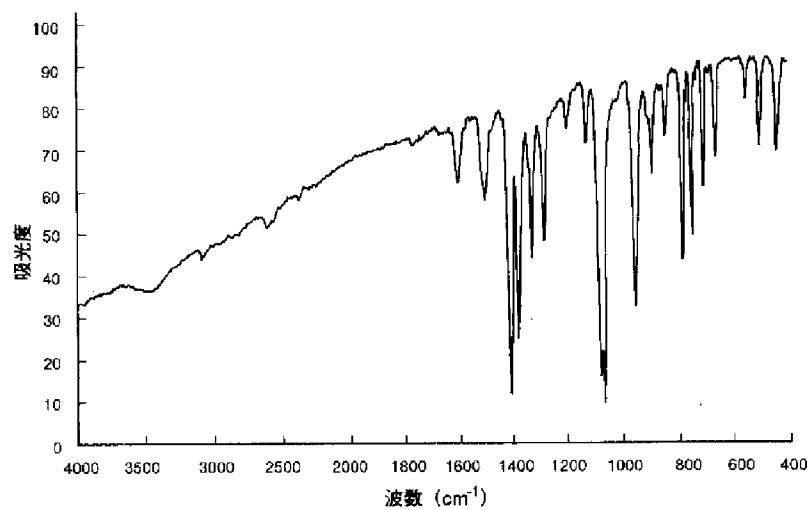
【図22】



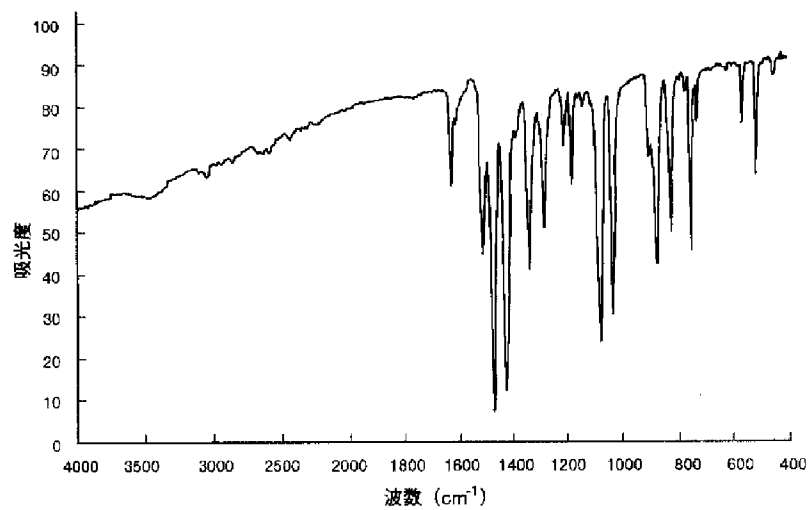
【図23】



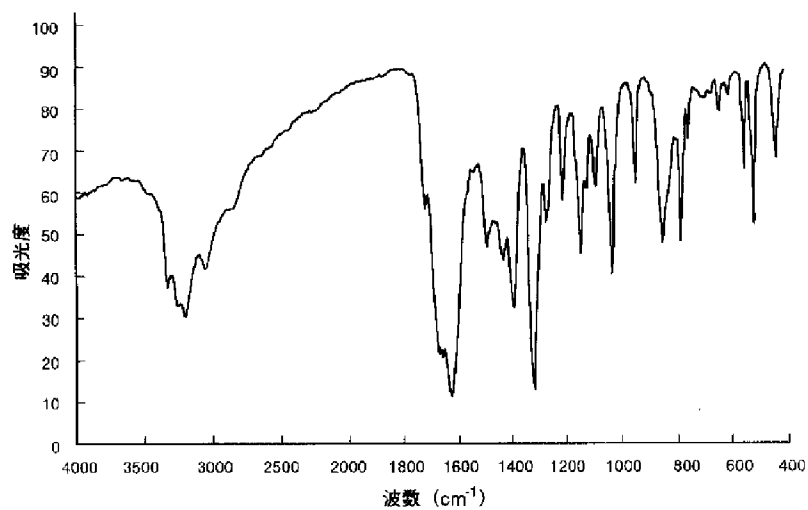
【図24】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(72)発明者 大門 克己  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 五十嵐 良作  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 山口 康浩  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内